

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

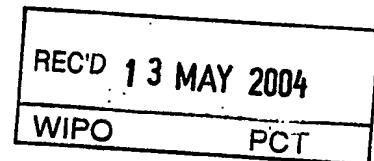
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-081936

[ST. 10/C]: [JP2003-081936]

出願人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

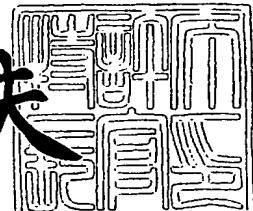


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001820

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08F 2/40

C07B 63/04

C07F 7/12

C07F 7/20

C07C 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内

【フリガナ】 オノデラ サトシ

【氏名】 小野寺 哲

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内

【フリガナ】 オオカワ タダシ

【氏名】 大川 直

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

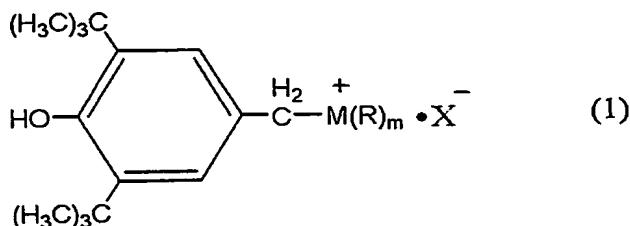
【発明の名称】 アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の蒸留方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を、

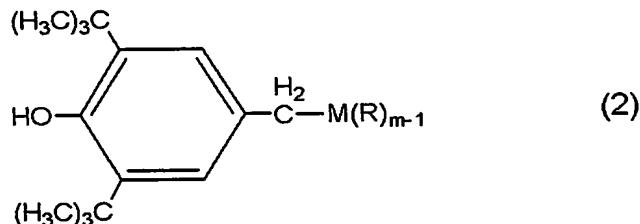
(B) 下記一般式：

【化 1】



または、

【化 2】

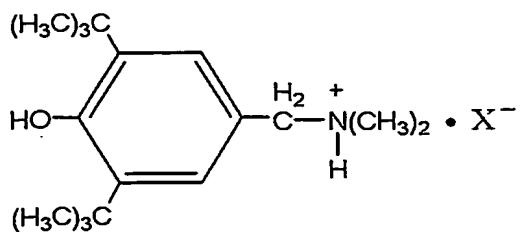


(式中、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, Sn及びIから選ばれる原子であり、Rは一価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である)で表される重合禁止剤および、(C) 脂肪族共役不飽和結合含有化合物の存在下で蒸留することを特徴とする、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の蒸留方法。

【請求項 2】 (B) 成分が一般式(1)で表されMが窒素原子である重合禁止剤であることを特徴とする請求項1記載の蒸留方法。

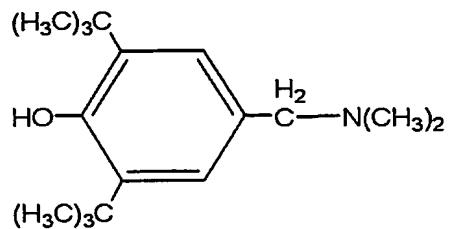
【請求項 3】 (B) 成分が、式：

【化3】



または、

【化4】



であることを特徴とする請求項1記載の蒸留方法。

【請求項4】 (C) 成分が共役リノール酸、脱水ヒマシ油、桐油、 α -エレオステアリン酸、シクロオクタテトラエンからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項記載の蒸留方法。

【請求項5】 (A) 成分が3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであることを特徴とする請求項1記載の蒸留方法。

【請求項6】 蒸留時に、塩化第二銅をさらに存在させることを特徴とする請求項1または請求項5記載の蒸留方法。

【請求項7】 蒸留時に、ヒンダードフェノール系化合物（ただし（B）成分を除く）、アミン系化合物、キノン系化合物からなる群から選択される抗酸化剤をさらに存在させることを特徴とする請求項6記載の蒸留方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の蒸留方法に関し、詳しくは、重合禁止剤としてのオニウム塩構造を含有するヒンダードフェノール類またはその前駆体であるヒンダードフェノール類存在下で蒸留するにも関わらず、着色することなく、留分として無色のアクリロキシ基もし

くはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を得ることができるアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の蒸留方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物はメタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応し、これらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として使用されている。

【0003】

かかるアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を合成する方法としては、脂肪族不飽和結合含有アルコールまたはフェノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有有機ケイ素化合物を付加反応させ、しかる後に、得られた反応混合物からアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留して単離する方法などが知られている。このようにして得られるアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、合成反応時もしくは蒸留時の熱により容易に重合して、高分子量化しやすい。この重合を抑制するため、ラジカル重合禁止剤を添加するのが一般的である。

【0004】

例えば特開平5-186478号公報では重合禁止剤としてN, N-ジアルキルアミノメチレンフェノール類を使用する方法が提案されている。また、本発明者らは特開平9-295987号及び特開平9-296007号においてオニウム塩構造を含有するヒンダードフェノール類を重合禁止剤として使用する方法を提案した。これらのヒンダードフェノール系重合禁止剤は元来無色であり、特にオニウム塩構造を含有するヒンダードフェノール類の重合禁止能力は極めて高い。しかしながら、これらの存在下で該アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留した場合、留分が着色し易いことが判明し、無色の高純度留分を得ることが極めて困難であった。特開昭54-14082号公報では、重合禁止剤としてヒドロキノンを使用して合成し蒸留した酸化重合性のモノ

オレフィン性不飽和モノマーの変色に対して、オレフィン性不飽和共役ジエンを添加して着色成分であるベンゾキノンを無色化する方法が提案されている。しかし、この方法では、重合禁止剤として上記のヒンダードフェノール類を使用した場合には、蒸留物を無色化させることができなかった。蒸留物に混入した着色原因物質の構造がベンゾキノンとは異なるためと推測される。

【0005】

【特許文献1】

特開平5-186478号公報

【特許文献2】

特開平9-295987号公報

【特許文献3】

特開平9-296007号公報

【特許文献4】

特開昭54-14082号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、重合禁止剤としてのオニウム塩構造を含有するヒンダードフェノール類またはその前駆体であるヒンダードフェノール類の存在下で、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留する方法において、蒸留の際に発生する着色を防止する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、上記ヒンダードフェノール類の存在下でアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留する際に共役不飽和結合含有化合物を存在せしめると、上記ヒンダードフェノール類に起因する着色原因成分が該共役不飽和結合含有化合物に捕捉されて高沸点の付加物を生成し、留分に混入しなくなることで、無色の該有機ケイ素化合物が得られることを見出し、本発明に到達した。

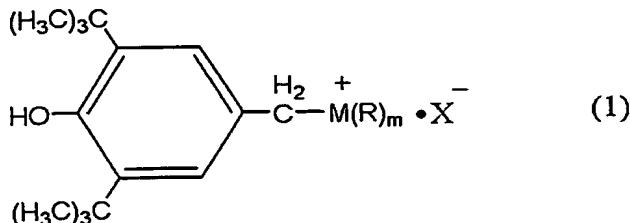
【0008】

すなわち、本発明のアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の蒸留方法は、

(A) アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を、

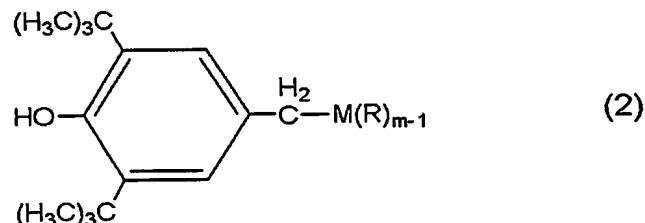
(B) 下記一般式：

【化5】



または、

【化6】



(式中、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, Sn及びIから選ばれる原子であり、Rは一価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である) で表される重合禁止剤および、

(C) 脂肪族共役不飽和結合含有化合物の存在下で蒸留することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

(A) アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基を有する有機ケイ素化合物であること、および蒸留により単離できる沸点を有していること以外に、特に構造上限定されることはない。

【0010】

これらの有機ケイ素化合物としては、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-メタクリ

ロキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロキシ基含有クロロシラン類；3-アクリロキシプロピルジメチルクロロシラン，3-アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン，3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロキシ基含有クロロシラン類；3-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン，3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン，3-メタクリロキシプロピルメチルエトキシシラン，3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン，3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシ基含有アルコキシシラン類；3-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン，3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン，3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン，3-アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン，3-アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン等のアクリロキシ基含有アルコキシシラン類；1,3-ビス（メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン，（メタクリロキシプロピル）ペンタメチルジシロキサン，メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン等のメタクリロキシ基含有シロキサンオリゴマー類；1,3-ビス（アクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン，（アクリロキシプロピル）ペンタメチルジシロキサン，アクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン等のアクリロキシ基含有シロキサンオリゴマー類が例示される。

【0011】

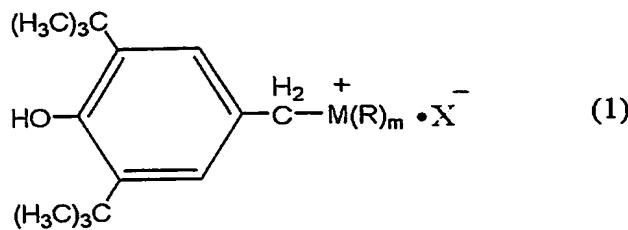
(A) 成分は、例えば特開平5-186478号公報や特開平9-295987号公報に記載の公知の合成方法によって得られる。好ましい合成方法としては、脂肪族不飽和結合含有アルコールまたはフェノールのアクリル酸もしくはメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有クロロシランもしくはアルコキシシランを (B) 成分の存在下でヒドロシリル化反応させる方法が挙げられる。また、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有シロキサンオリゴマー類を得るために、上記の反応で得られた低分子量のアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有クロロシランもしくはアルコキシシランを加水分解縮合させるか、酸性触媒存在下で直鎖状、環状または分岐状のオルガノシロキサンオリゴマ

ーと反応させればよい。

【0012】

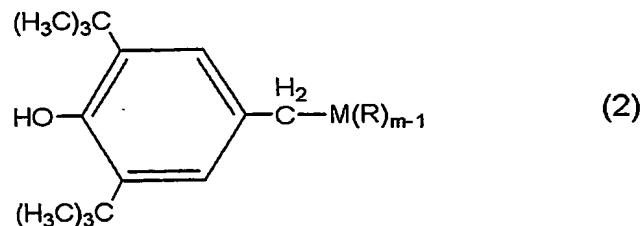
(B) 重合禁止剤は、(A) 成分の合成反応時、および/または蒸留時に(A) 成分の重合・高分子量化を防止するためのものであり、一般式：

【化7】



または、

【化8】



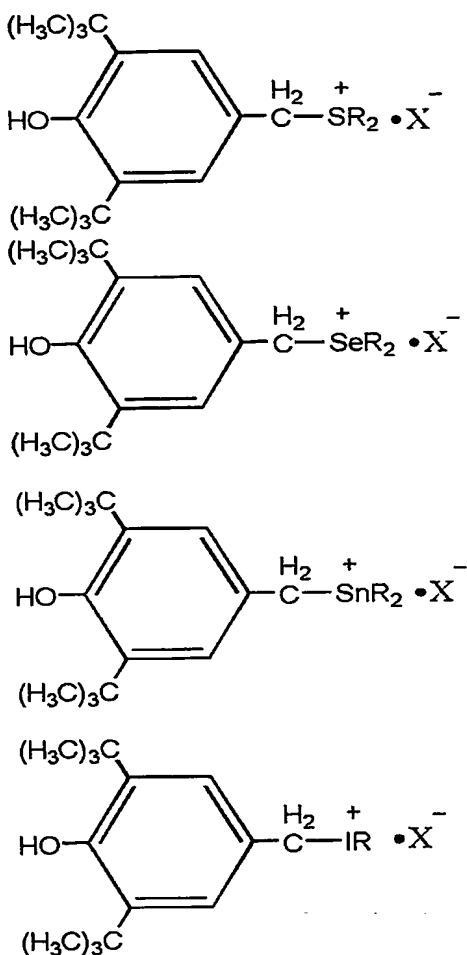
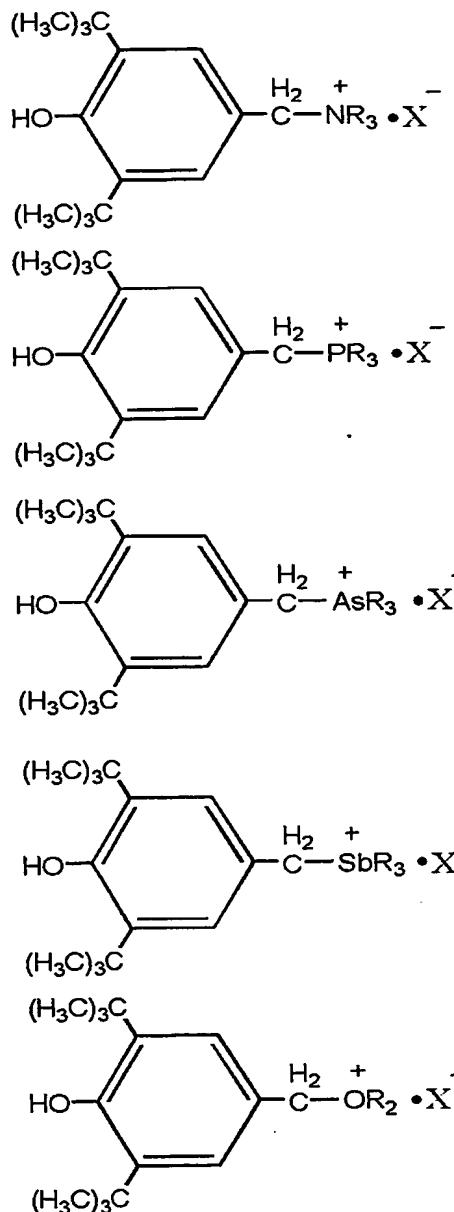
(式中、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, Sn及びIから選ばれる原子であり、Rは一価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である)で表されるヒンダードフェノール類である。上式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェネチル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；フェネチル基、ジフェニルメチル基等のアラルキル基で例示される一価炭化水素基または水素原子であり、中でもアルキル基もしくは水素原子が好ましく、特には、メチル基もしくは水素原子が好ましい。MはN, P, As, Sb, O, S, Se, Sn及びIから選ばれる原子であり、mは1, 2または3であるが、MがN, P, As, Sbであるときはmは3であり、MがO, S, Se, Snであるときはmは2であり、MがIのときはmは1である。Xは有機酸または無機酸の共役塩基であり、塩化水素、臭化水素等のハロゲン化水素の共役塩基であるハライドイオン；酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等のカルボン酸の共役塩基；さらには硫酸、スルホン酸、リン酸の共役塩基が例示される

【0013】

かかる化合物としては、下記化学構造を有する化合物が例示される。尚、下記構造式中、R および X は前記と同じである。

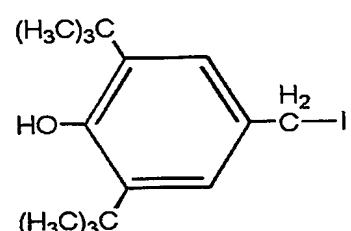
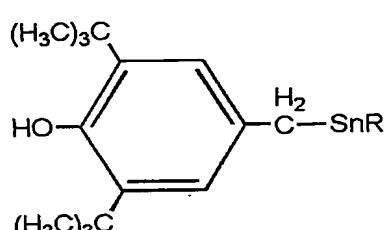
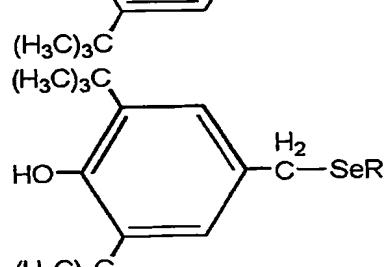
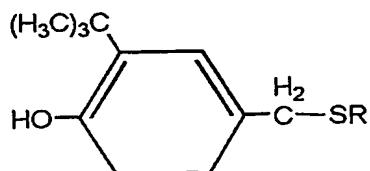
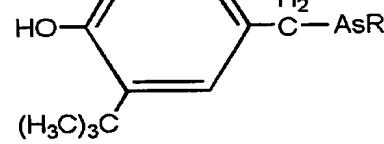
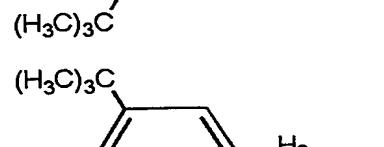
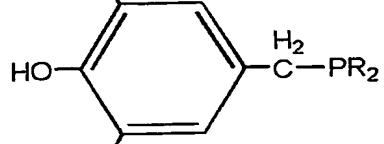
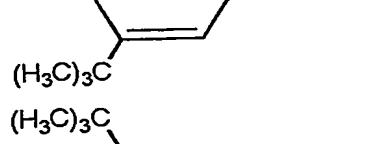
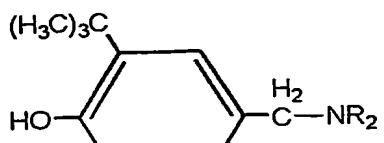
【0014】

【化9】



【0015】

【化10】

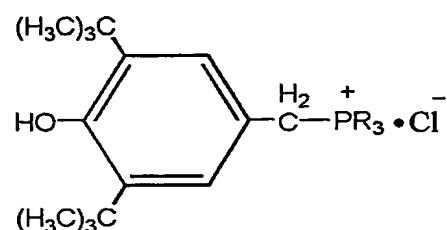
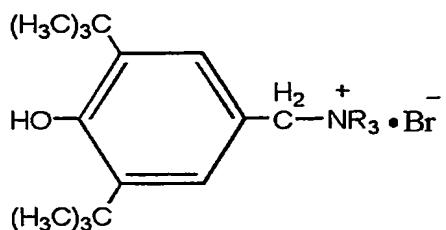
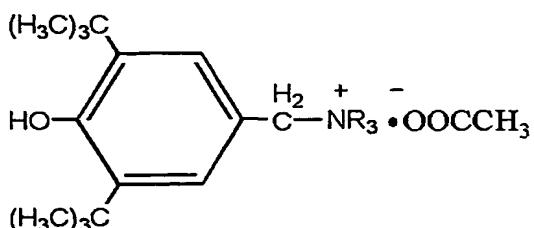
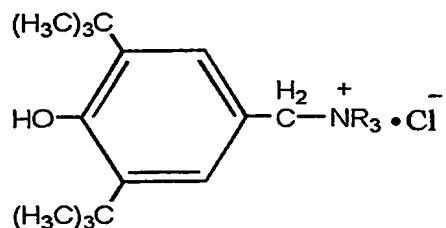


【0016】

(B) 成分は上記のような化学構造を有するものであるが、これらの中でも下記のような化学構造を有する化合物が好ましい。尚、これらの式中、Rは上記と同様な一価炭化水素基および水素原子である。

【0017】

【化11】



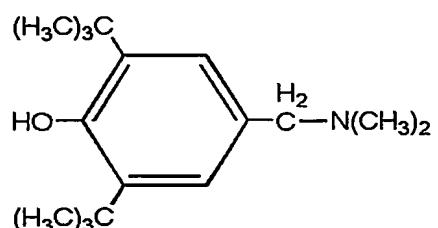
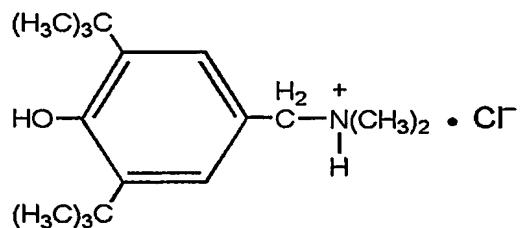
【0018】

これらの化合物のうちオニウム塩構造を有すヒンダードフェノール類は対応するルイス塩基構造を有すヒンダードフェノール類と有機酸・無機酸または有機ハロゲン化物等を反応させる公知の製造方法により容易に合成できる。

【0019】

入手し易さと合成のし易さを考えると（B）成分として最も好ましいのは下記構造を有す化合物である。

【化12】



【0020】

（B）成分の有効配合量は、（A）成分の合成反応条件や蒸留条件によって変動する。一般的には、（A）成分を含有する反応混合物中 0.001 重量% から

10重量%の範囲内であることが好ましい。

【0021】

(C) 脂肪族共役不飽和結合含有化合物は (B) 成分に由来する着色物質に付加し、高沸点の付加物を生成することにより、蒸留後に着色物質が留分に混入しないようにするためのものである。

【0022】

(C) 成分としては、ブタジエン、ピペリレン、イソプレン、シクロペンタジエン、2-フェニルブタジエン、ビシクロヘキセン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1-フェニルブタジエン、9, 10-ジメチルアントラセン、1, 2-ジメチリデンシクロヘキサン、1, 2-ジエチリデンシクロヘキサン、1-メトキシブタジエン、1, 1'-ビシクロペンテン、共役リノール酸、脱水ヒマシ油等の共役ジエン構造含有化合物類；アロオメシン、桐油、 α -エレオステアリン酸等の共役トリエン構造含有化合物；シクロオクタテトラエン等の共役テトラエン構造含有化合物が例示される。

【0023】

(C) 成分と着色物質との付加物の沸点が低いと、蒸留の条件によっては留分に混入して無色の留分が得られないことがあるので、(C) 成分の沸点はなるべく高いほうが好ましい。この点から、共役リノール酸、脱水ヒマシ油、桐油、 α -エレオステアリン酸、シクロオクタテトラエンが好ましく、中でも着色物質との反応性から共役トリエン構造あるいは共役テトラエン構造含有化合物が好ましいことから桐油、 α -エレオステアリン酸、シクロオクタテトラエンが好ましく、さらに、入手の容易さから桐油が最も好ましい。

【0024】

(C) 成分は実質的に無色の留分が得られるだけの量以上の量を存在させればよい。この必要最小量は、目的化合物であるアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の化学構造や含有量、沸点、または (C) 成分の化学構造や沸点等に依存するため一概には言えないが、一般的には、(B) 成分に対して0.1重量%～3000重量%が好ましい範囲である。

【0025】

(C) 成分は、蒸留時に単独で存在させてもよいが、着色成分との付加物が留分に混入することを防ぐために、無機粉体、ガラスビーズ、樹脂ビーズ、カーボンブラックなどの表面に吸着、あるいは、固定した形で、後述する合成反応により得られた反応混合物に配合しても差し支えない。この場合、(C) 成分としてより低い沸点を有する化合物を使用することができる。なお、化学修飾などにより(C) 成分を固定化する場合には、残基に脂肪族共役不飽和結合を含有する必要がある。

【0026】

(A) 成分の蒸留は、減圧下でなるべく低温で実施することが好ましい。(A) 成分の重合・高分子量化の防止に有効であり、(B) 重合禁止剤の配合量も低減できることから着色原因物質の生成も低減できるからである。蒸留は、例えば 3000 Pa 以下、より好ましくは 1500 Pa 以下の減圧下で 80～150℃ の温度範囲、より好ましくは 100～130℃ で行うことが好ましい。

【0027】

また、蒸留の際に、(B) 成分および(C) 成分の他に特開平5-271248号公報に記載の金属ハロゲン化合物を併用すると、さらにいっそう(A) 成分の重合・高分子量化を防止することができるので好ましい。このような金属ハロゲン化合物としては、塩化第二銅が好ましい。また、従来公知の抗酸化剤であるヒンダードフェノール系化合物（ただし(B) 成分を除く）、アミン系化合物、キノン系化合物などをさらに併用してもよい。中でも、ヒンダードフェノール系化合物（ただし(B) 成分を除く）が好ましい。これらの抗酸化剤の添加量は、重合を阻止する限り特に制限は無いが、一般的に(A) 成分を含む反応混合物中 0.01～1.0 重量% であることが好ましい。(A) 成分が 3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであるときは、塩化第二銅、さらには抗酸化剤の併用が非常に好ましい。

【0028】

【実施例】

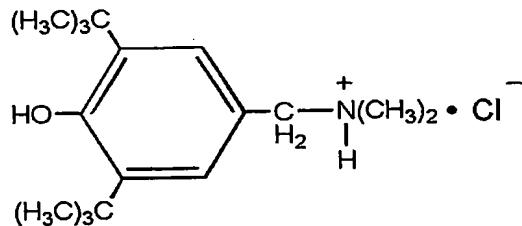
以下実施例によって本発明を説明する。なお、得られた留分の色を数値化するために、得られた留分の波長 350 nm における吸光度を紫外線吸光度計を用い

て測定した。波長350nmにおける留分の吸光度が0.055未満であると肉眼で完全に無色である。

【0029】

【参考例1】N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールの塩酸塩の調製
2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール1グラム(3.8ミリモル)、トリメチルシラノール0.76グラム(8.4ミリモル)、トルエン30ミリリットルを混合して透明な溶液を得た。攪拌しながらこの溶液にトリメチルクロロシラン0.46グラム(4.2ミリモル)を滴下すると白色の沈澱物が生成した。室温で30分間攪拌した後、生成した白色沈澱物を濾別した。得られた白色沈澱物をトルエンで洗浄後、80℃で1時間真空乾燥した。白色沈澱物0.7グラムが得られた。この白色沈澱物を核磁気共鳴分析(NMR)および赤外吸光分析(IRR)により分析したところ、このものは、下記化学構造を有する化合物であり、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノールの塩酸塩であった。

【化13】



【0030】

【参考例2】メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの合成

攪拌装置付き4つ口フラスコにメタクリル酸アリル(商品名:メタクリル酸アリル(AMA)、三菱ガス化学(株)製)1000グラム(7.92モル)、上記参考例1で調製した2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ジメチルアミノメチレンフェノールの塩酸塩1.5グラムを投入し、さらに白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金重量がメタクリル酸アリルとジメチルクロロシランの合計重量に対して20ppmとなる量)を投入し混合した。攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱し、ジメチルクロロシランを少量滴下した。反応開始を確認後、水冷または空冷により反応温度を65~75℃に保ちながら68

2グラム(7.2モル)のジメチルクロロシランを滴下した。滴下終了後70℃で1時間攪拌した。反応混合物から少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィー(GLC)にて分析したところ、メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの面積比は70%であった。

【0031】

【実施例1】

攪拌装置付き4つ口フラスコに参考例2で得られた反応混合物400グラム、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール0.2グラム、塩化第二銅4グラム及び桐油(商品名：桐油、木村商事(株)製)4グラムを投入し、長さ10cmのビグリューカラムを用いて1330Paの減圧下で蒸留し、最終的に、残渣として褐色の50グラムの低粘度液体を残し、110～120℃の留分190グラムを採取した。得られた無色の留分が3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであることをガスクロマトグラフィーにより確認した。そのGLC純度は97.0%であった。得られた3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの波長350nmでの吸光度を厚さ1cmの石英セルを用いて測定したところ、0.028であった。

【0032】

【実施例2】

桐油の替わりに同量の共役リノール酸(商品名：ハイジエン、KF TRADING CO., LTD. 製)を投入した以外は実施例1と同様に蒸留を行った。残渣として褐色の56グラムの低粘度液体を残し、得られた無色の留分198グラムが3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであることをガスクロマトグラフィーにより確認した。そのGLC純度は97.1%であった。得られた3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの波長350nmの吸光度は0.042であった。

【0033】

【実施例3】

桐油の替わりに同量の脱水ヒマシ油(商品名：脱水ひまし油、KF TRADING CO., LTD. 製)を投入した以外は実施例1と同様に蒸留を行った

。残渣として褐色の64グラムの低粘度液体を残し、得られた無色の留分198グラムが3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであることをガスクロマトグラフィーにより確認した。そのG LC純度は97.1%であった。得られた3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの波長350nmの吸光度は0.030であった。

【0034】

【比較例1】

桐油を投入しない以外は実施例1と同様に蒸留を行った。残渣として褐色の82グラムの低粘度液体を残し、得られた留分214グラムが3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであることをガスクロマトグラフィーにより確認した。そのG LC純度は97.5%であった。しかし、留分は黄色を呈していた。得られた3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの波長350nmの吸光度は0.060であった。

【0035】

【発明の効果】

本発明の蒸留方法によれば、重合禁止剤として、高い重合禁止能力を持つ反面、留分の着色の原因ともなってしまうオニウム塩構造を含有するヒンダードフェノール類またはその前駆体であるヒンダードフェノール類を使用しても、無色のアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を得ることができる。本発明の方法により製造したアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は無色であるため、メタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応させ、これらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として、光学的に無色を要求される分野において有用である。

【書類名】

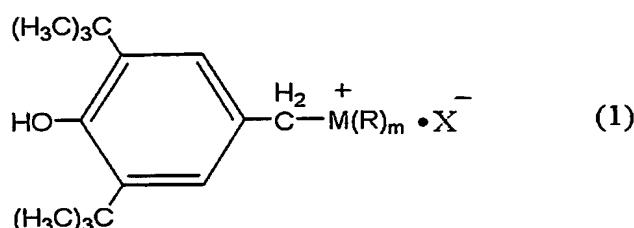
要約書

【要約】

【課題】 重合禁止剤としてのオニウム塩構造を含有するヒンダードフェノール類またはその前駆体であるヒンダードフェノール類の存在下で、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留する方法において、蒸留の際に発生する着色を防止する方法を提供する。

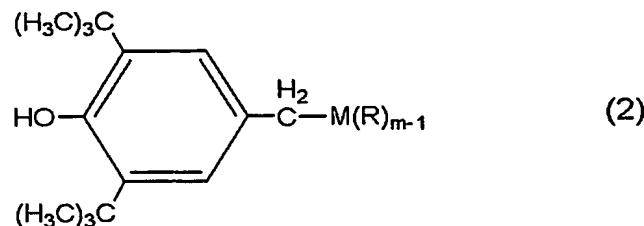
【解決方法】 (A) アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を、 (B) 下記一般式：

【化1】



または、

【化2】



で表される重合禁止剤および、 (C) 脂肪族共役不飽和結合含有化合物の存在下で蒸留することを特徴とするアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の蒸留方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-081936
受付番号	50300478092
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月25日
-------	-------------

次頁無

出証特 2004-3034389

特願 2003-081936

出願人履歴情報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1996年10月14日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
氏名 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.